

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-149186

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/09

G03G 9/08

G03G 15/08

(21)Application number : 09-315021

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 17.11.1997

(72)Inventor : TAKIGUCHI TAKESHI
KUKIMOTO TSUTOMU
YOSHIDA SATOSHI**(54) BLACK TOWER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND IMAGE FORMING METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide black toner for developing an electrostatic charge image which is excellent in developing performance, with which a high-resolution image is maintained even when many copied images or printed images are outputted, and which is excellent in durability.

SOLUTION: The black toner for developing the electrostatic charge image has black toner particles incorporating at least binding resin, colorant and wax whose softening point is 40 to 90° C. As for the black toner, the ratio (A/B) of absorptivity A in 260 nm wavelength in the case of converting toner concentration to 1 g/L to the absorptivity B in 400 nm wavelength in the case of converting the toner concentration to 1g/L is 0.85 to 1.00 in the spectrum of transmitted light in a state where it is dispersed in aqueous solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3466891

[Date of registration] 29.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-03582

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.03.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

<http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAATDaydXDA411149186...> 2006/02/23

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-149186

(43) 公開日 平成11年(1999)6月2日

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

G 0 3 G

9/09

9/08

15/08

5 0 7

G 0 3 G

9/08

15/08

9/08

3 6 1

5 0 7 L

3 6 6

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平9-315021

(22) 出願日

平成9年(1997)11月17日

(71) 出版人

000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者

▲池▽口 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者

久木元 カ

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者

吉田 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74) 代理人

弁理士 渡辺 敏介 (外1名)

(B4) 【発明の名称】 静電荷現像用黒色トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 実像性に優れ、高解像度あるいはプリンター両面を多数枚出力しても高解像度の画像を維持しうる耐久性に優れた静電荷現像用黒色トナーを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、結着樹脂、着色剤及び軟化点40乃至90℃を有するワックスを少なくとも含有する黒色トナー粒子を有する静電荷現像用黒色トナーであって、該黒色トナーは、水溶液中に分散した状態での透過光スペクトルにおいて、トナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長260nmにおける吸光度Aとトナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長400nmにおける吸光度Bとの比(A/B)が0.85乃至1.00であることを特徴とする静電荷現像用黒色トナーに関する。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘着樹脂、着色剤及び軟化点40乃至90℃を有するワックスを少なくとも含有する黒色トナー粒子を有する静電荷像現像用黒色トナーであって、該黒色トナーは、水溶液中に分散した状態での透過光スペクトルにおいて、トナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長260nmにおける吸光度Aとトナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長400nmにおける吸光度Bとの比(A/B)が0.85乃至1.0であることを特徴とする静電荷像現像用黒色トナー。

【請求項2】 該黒色トナー粒子は、形状係数SF-1が100乃至140であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用黒色トナー。

【請求項3】 該黒色トナー粒子は、形状係数SF-2が100乃至140であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用黒色トナー。

【請求項4】 該黒色トナーは、重量平均粒径が1乃至9μmであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用黒色トナー。

【請求項5】 該黒色トナー粒子は、重合性単量体を有する単量体組成物を重合することにより形成されたものであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用黒色トナー。

【請求項6】 該黒色トナー粒子は、着色剤としてカーボンブラックを含有しており、該黒色トナー粒子は、少なくとも該カーボンブラック及び第1の重合性単量体を混合してマスターバッチ分散液を調製し、得られたマスターバッチ分散液と少なくとも第2の重合性単量体とを混合して重合性単量体組成物を調製し、得られた単量体組成物を重合することにより黒色トナー粒子を製造する製造方法によって製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用黒色トナー。

【請求項7】 静電荷像を保持するための潜像保持体を一次帯電するための帯電工程、一次帯電された潜像保持体に静電荷像を形成する静電荷像形成工程、該静電荷像を現像装置が有している黒色トナーによって現像し、該潜像保持体上に黒色トナー画像を形成する現像工程、該潜像保持体上に形成された黒色トナー画像を記録材に転写する転写工程、及び該記録材に転写された黒色トナー画像を該記録材に定着する定着工程を有する画像形成方法において、

該黒色トナーは、粘着樹脂、着色剤及び軟化点40乃至90℃を有するワックスを少なくとも含有する黒色トナー粒子を有しており、

該黒色トナーは、水溶液中に分散した状態での透過光スペクトルにおいて、トナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長260nmにおける吸光度Aとトナー濃

2

度を1g/リットルに換算した場合の波長400nmにおける吸光度Bとの比(A/B)が0.85乃至1.0であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 該黒色トナー粒子は、形状係数SF-1が100乃至140であることを特徴とする請求項7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 該黒色トナー粒子は、形状係数SF-2が100乃至140であることを特徴とする請求項7又は8に記載の画像形成方法。

【請求項10】 該黒色トナーは、重量平均粒径が1乃至9μmであることを特徴とする請求項7乃至9のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項11】 該黒色トナー粒子は、重合性単量体を有する単量体組成物を重合することにより形成されたものであることを特徴とする請求項7乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項12】 該黒色トナー粒子は、着色剤としてカーボンブラックを含有しており、該黒色トナー粒子は、少なくとも該カーボンブラック及び第1の重合性単量体を混合してマスターバッチ分散液を調製し、得られたマスターバッチ分散液と少なくとも第2の重合性単量体とを混合して重合性単量体組成物を調製し、得られた単量体組成物を重合することにより黒色トナー粒子を製造する製造方法によって製造されたものであることを特徴とする請求項7乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該潜像保持体は、電子写真用感光体であることを特徴とする請求項7乃至10のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該潜像保持体は円筒形状を有しており、該現像装置は、該黒色トナー及び該黒色トナーを担持し且つ搬送するための円筒形状を有するトナー担持体を有しており、現像工程において、該トナー担持体上に該黒色トナーによるトナー層を形成し、該円筒形状を有する潜像保持体と該円筒形状を有するトナー担持体とを相互に回転させながら、該円筒形状を有するトナー担持体が該トナー層を介して実質的に該円筒形状を有する潜像保持体と接触した状態で、該トナー層を該円筒形状を有する潜像保持体の表面と接触させて、該静電荷像を現像する接触現像を行うことを特徴とする請求項7乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該潜像保持体の進行方向において、順に(I)該帯電工程における該潜像保持体を一次帯電している帯電部、(II)該現像工程における該潜像保持体に保持されている静電荷像を該現像装置により現像している現像部、及び(III)該転写工程における該潜像保持体上に形成されている該黒色トナー画像を該記録材に転写している転写部が位置しており、該転写工程後の該潜像保持体上に残存している黒色トナーを該潜像保持体の表面に接触して除去するためのクリーニング手段

(3)

が該転写部と該帯電部との間及び該帯電部と該現像部との間にはいずれもなく、該転写工程後の該潜像保持体上に残存している黒色トナーの回収を該現像工程において該現像装置が兼ねて行うことを特徴とする請求項7乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 該潜像保持体の進行方向において、順に(I)該帯電工程における該潜像保持体を一次帯電している帯電部、(II)該現像工程における該潜像保持体に保持されている静電潜像を該現像装置により現像している現像部、及び(III)該転写工程における該潜像保持体上に形成されている該黒色トナー画像を該記録材に転写している転写部が位置しており、該潜像保持体は円筒形状を有しており、該現像装置は、該黒色トナー及び該黒色トナーを担持し且つ搬送するための円筒形状を有するトナー担持体を有しており、現像工程において、該トナー担持体上に該黒色トナーによるトナー層を形成し、該円筒形状を有する潜像担持体と該円筒形状を有するトナー担持体とを相互に回転させながら、該円筒形状を有するトナー担持体が該トナー層を介して実質的に該円筒形状を有する潜像担持体と接触した状態で、該トナー層を該円筒形状を有する潜像担持体の表面と接触させて、該静電潜像を現像する接触現像を行っており、該転写工程後の該潜像保持体上に残存している黒色トナーを該潜像保持体の表面に接触して除去するためのクリーニング手段が該転写部と該帯電部との間及び該帯電部と該現像部との間にはいずれもなく、該転写工程後の該潜像保持体上に残存している黒色トナーの回収を該現像工程において該現像装置が兼ねて行うことを特徴とする請求項7乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷現像用黒色トナー及び画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般にはコロナ帯電あるいは帯電ローラ等による直接帯電等により光導電性物質からなる潜像担持体上の表面を一様に帯電させた後、光エネルギーの照射等により潜像担持体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像を正又は負に帯電しているトナーで現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。そして、転写時に転写材に転写されずに残余したトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】電気的潜像をトナーにより可視化する方法としては、カスケード現像法、キャリアと混合して使用される磁気ブラシ現像法、非磁性一成分現像方法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーを用

い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる磁性一成分現像方法も用いられている。いずれに用いられるトナーも、スリーブあるいはキャリア等の帯電付与部材との摩擦帯電により帯電されて用いられる。

【0004】近年、プリンターあるいは複写機等、電子写真法による画像形成装置においては、技術の方向として、より高解像度となって来っており、現像方式においてもこれに伴ってより高解像度が要求されてきている。また、複写機においては高機能化が進んでおり、そのためプリンターと同様にデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主であるが、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高解像度の現像方式が要求されてきている。

【0005】特に近年、電子写真式カラー画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。一般の写真、カタログ、地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。

【0006】最近のデジタルな画像信号を使用している電子写真方式の画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが潜像担持体、所謂感光体の表面に集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部及びライン部はドット密度をかえることによって表現されている。しかしながらこの方法では、ドットに忠実にトナー粒子がのりにくく、ドットからトナー粒子がはみ出した状態となり、デジタル画像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題が起こり易い。更に、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性が更に困難になり、解像度及び特にハイライト部の階調性の低い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

【0007】また、初期においては、良好な画質であるが、コピー又はプリントアウトを続けているうちに、画質が劣悪化してゆくことがある。この現象は、コピー又はプリントアウトを経るうちに、現像され易いトナー粒子のみが先に消費され、現像機中に、現像性の劣ったトナー粒子が蓄積し残留することによって起こると考えられる。さらに蓄積されたトナーが新しく補給されたトナーと帯電付与部材との正常な摩擦帯電を阻害し、非四像部の汚れ、所謂カブリの原因となることもある。

【0008】これまでに、画質を良くするという目的のために、いくつかの現像剤が提案されている。特開図51-3244号公報では、粒度分布を規制して、画質の向上を意図した非磁性トナーが提案されている。該トナーにおいて、8〜12 μ mの粒径を有するトナーが主体であり、比較的粗く、この粒径では本発明者らの検討に

(4)

よると、潜像への均密なる“のり”は困難であり、且つ、 $5\mu\text{m}$ 以下が30個数%以下であり、 $20\mu\text{m}$ 以上が5個数%以下であるという特性から、粒径分布はブロードであるという点も均一性を低下させる傾向がある。このような粗めのトナー粒子であり、且つブロードな粒度分布を有するトナーを用いて鮮明なる画像を形成するためには、トナー粒子を厚く重ねることによってトナー粒子間の隙間を埋めて見かけの画像濃度を上げる必要があり、所定の画像濃度を出すために必要なトナー消費量が増加するという問題点も有している。

【0009】特開昭54-72054号公報では、前者よりもシャープな分布を有する非磁性トナーが提案されているが、中間の重さの粒子の寸法が8.5~11.0 μm と長く、微小ドット潜像を忠実に再現する高解像性のカラートナーとしては、いまだ改良すべき余地を残している。

【0010】特開昭58-129437号公報では、平均粒径が $6\sim 10\mu\text{m}$ であり、最多粒子が $8\sim 8\mu\text{m}$ である非磁性トナーが提案されているが、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子が15個数%以下と少なく、鮮鋭さの欠けた画像が形成される傾向がある。

【0011】本発明者らの検討によれば、 $5\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が、潜像の微小ドットを明確に再現し、且つ潜像全体への緻密なトナーののりの主要たる機能をもつことが知見された。特に、感光体上の静電荷潜像においては電気力線の集中のため、隣部たるエッジ部は内部より電界強度が高く、この部分に集まるトナー粒子の質により、画質の鮮鋭さが決まる。本発明者の検討によれば $5\mu\text{m}$ 以下の粒子の量がハイライト階調性の問題点の解決に有効であることが判明した。

【0012】しかしながら、トナー粒子は、一般に粒径が小さくなるほど、スリーブやキャリアあるいは感光体表面への付着力（静電力やファンデルワールス力等）が強くなり、現像あるいは転写がされにくくなること、さらには粉体特性として重要な流動性が低下し、現像器内でのスムーズな攪拌性やスリーブ上での均一な搬送性が悪化することが知られている。

【0013】加えて、特に粒径がサブミクロン以下の細かいトナー粒子が存在すると、被転写体として紙を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラーからの熱の受け取りが不十分となり、加熱時のトナー粘性に起因するローラーへの付着、所謂低温オフセットが発生しやすい。

【0014】そのようなトナーを多く含むトナーを用いて画像を多数枚出力していくと、現像性の劣ったトナーがスリーブやキャリア上に蓄積され、先述したように画質の劣化の要因となる。

【0015】また、現像工程で感光体上に形成されたトナー像が転写工程で転写材に転写される際、上述したように感光体上に転写残トナーが残る場合は、クリーニン

グ工程でクリーニングされ、戻トナー容器に蓄えられる必要が出てくる。このクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファープラシクリーニング、ローラークリーニング等が用いられているが、いずれの方法も力学的に転写残余のトナーを掻き落とすか、またはせき止めて戻トナー容器へと捕集されるものであり、このような部材が感光体表面に押し当てられることに起因する問題が生じていた。例えば、部材を強く押し当てることにより感光体を摩耗させたり、感光体表面でトナーが強く擦られるため感光体上にトナーが融着するなどし、感光体が短命化することが挙げられる。装置面から見ると、かかるクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。

【0016】さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で戻トナーのでないシステムが望まれている。

【0017】こういった課題に対し、先の記述に従えば、トナーの粒度分布を微妙に管理することにより、高解像、高耐久性、装置のコンパクト化、さらにはエコロジー性の全てを同時に達成できる可能性がある。

【0018】しかしながら、これまで述べてきたように、現状の管理粒度はミクロンオーダー程度であり、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のトナーの含有量の管理には至っていない。

【0019】なお、現像同時クリーニング又はクリーナレスと呼ばれる技術の開示が、特開平5-2287号公報にあり、これは画像上に転写残トナーの影響によるボジメソリ、ネガメソリなどに焦点を当てたものである。しかし、電子写真の利用が進んでいる今日、様々な転写材に対してトナー像を転写する必要性がでてきており、この意味で個々の転写材に対し満足するものではない。

【0020】クリーナレスに関連する技術の開示を行っているものに特開昭59-133573号公報、特開昭62-203182号公報、特開昭63-133179号公報、特開昭64-20587号公報、特開平2-302772号公報、特開平5-2289号公報、特開平5-53482号公報、特開平5-61383号公報等があるが、望ましいトナー構成については言及されていない。なかつた。

【0021】更に、本質的にクリーニング装置を有さない現像同時クリーニングでは、非画像部の転写残トナーを現像時に回収するために、感光体表面をトナー及びトナー担持体により擦る構成が必須であり、このために長期間使用によるトナー劣化、トナー担持体表面劣化、感光体表面劣化又は磨耗等を引き起こし、耐久特性の劣化が問題点として残り、従来技術では十分な解決がなされず、現像性と耐久特性の両立が望まれていた。

【0022】また、クリーナレスの構成においては、転写残トナーが多くなると、帯電部材が汚染され、潜像

特開平11-149180

(8)

担持体上の表面を一様に帯電させることが困難となる、いわゆる帯電不良となるため、現像時に画像不良となつて現れることとなる。

【0023】この現象は、本質的にクリーニング工程を有する電子写真プロセスにおいても発生する問題である。即ち、クリーニング部材では除去しきれない程に転写残トナーが多くなると、トナーはクリーニング部位を通過した後、帯電部位に到達し、帯電部材を汚染するため、やはり画像不良が発生する。

【0024】なお、特開平3-259161公報では、形状係数と比表面積及び粒径を規定した非磁性一成分現像剤が提案されているが、該公報に規定されている現像剤では耐久性が不十分であった。

【0025】特開昭61-279864号公報においては、形状係数SF1及びSF2を規定したトナーが提案されている。しかしながら、該公報には転写に関してなんの記載もなく、また、実施例を行った結果、転写効率が低く、さらなる改良が必要である。

【0026】さらに、特開昭63-235853号公報においては、機械的衝撃力により球形化した磁性トナーが提案されている。しかしながら、転写効率はいまだ不十分であり、さらなる改良が必要である。

【0027】一方、懸濁重合法によるトナーも古くから提案されている（例えば特公昭38-10231号公報）。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌を用いて分散し同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。この懸濁重合法で得られるトナーは、個々のトナー形状がほぼ球形に揃っており、帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

【0028】こういった形状の均一なトナーにおいて、粒径が1 μ m未満のものの含有量を微妙に管理することにより、先述したような高解像、高耐久性、転写のコンパクト化、さらにはエコロジー性の全てを満足できる電子写真画像形成装置の達成の可能性が見込まれる。

【0029】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決し得る静電荷像現像用黒色トナー及び画像形成方法を提供する事にある。

【0030】即ち本発明の目的のひとつは、現像性に優れ、複写画像あるいはプリンター画像を多数枚出力しても高解像度の画像を維持しうる耐久性に優れた静電荷像現像用黒色トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0031】さらに本発明の目的は、転写性に優れ、転写残トナーが少なく、クリーニング装置を有さずとも、

帯電不良を生じることなく、長期にわたって安定した画像が得られる静電荷像現像用黒色トナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0032】さらに本発明の目的は、定着性を阻害することなく長期にわたってトナー劣化、帯電部材の汚染を防止できる静電荷像現像用黒色トナー及び画像形成方法を提供することである。

【0033】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、結着樹脂、着色剤及び軟化点40乃至90℃を有するワックスを少なくとも含有する黒色トナー粒子を有する静電荷像現像用黒色トナーであって、該黒色トナーは、水溶液中に分散した状態での透過光スペクトルにおいて、トナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長260nmにおける吸光度Aとトナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長400nmにおける吸光度Bとの比（A/B）が0.85乃至1.00であることを特徴とする静電荷像現像用黒色トナーに関する。

【0034】さらに本発明は、静電潜像を保持するための潜像保持体を一次帯電するための帯電工程、一次帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該静電潜像を現像装置が有している黒色トナーによって現像し、該潜像保持体上に黒色トナー画像を形成する現像工程、該潜像保持体上に形成された黒色トナー画像を記録材に転写する転写工程、及び該記録材に転写された黒色トナー画像を該記録材に定着する定着工程を有する画像形成方法において、該黒色トナーは、結着樹脂、着色剤及び軟化点40乃至90℃を有するワックスを少なくとも含有する黒色トナー粒子を有しており、該黒色トナーは、水溶液中に分散した状態での透過光スペクトルにおいて、トナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長260nmにおける吸光度Aとトナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長400nmにおける吸光度Bとの比（A/B）が0.85乃至1.00であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0035】先述したように、当該技術分野におけるトナーの管理粒度はミクロンオーダー程度であり、粒径が1 μ m未満のトナーの含有量の管理には至っていない。

【0036】しかしながら、本発明者等が紙面検討した結果、トナー中の1 μ m未満の粒子の存在も、トナーの現像性、耐久性及び転写性に大きく影響することが明らかとなり、トナーの粒度分布を微妙に管理しつつ、組成の面から粉末としての流動性及び定着性を制御することにより、電子写真特性並びに熱特性共に満足しうる性能が得られ、さらには装置のコンパクト化、エコロジー性も達成しうるということが明らかとなった。

【0037】

【発明の実施の形態】本発明のトナーの特徴の一つは、水溶液中に分散した状態での透過光スペクトルにおいて、波長260nm及び400nmにおける吸光度の比

特開平11-149188

9

率が特定の範囲内にある点にある。

【0038】一般に、溶液中に分散した微小粒子と光との相互作用は吸収と粒子散乱が主である。

【0039】そして1 μ m未満の微小粒子の場合、短波長、特に400nm以下の入射光線に対して粒子散乱を起こし、透過光強度の減少が見られ、その減少の度合いは微小粒子の濃度と相関する。

【0040】従って、この波長領域での見掛けの吸光度よりトナー中における1 μ m未満の粒子の分布数を管理することが可能となる。

【0041】本発明者等の検討によれば、粒度分布を管理する目安として、水溶液中に分散した状態での透過光スペクトルにおいて、トナー濃度を1g/リットルに換算した場合の波長260nm及び400nmにおける吸光度をA及びBとした時、A及びBが下記式を満たすことにより、トナー諸特性を大きく向上させることが可能となった。

【0042】 $0.85 \leq A/B \leq 1.00$

さらに、

$0.90 \leq A/B \leq 1.00$

とすることで、トナー諸特性はより向上する。

【0043】ここで、 $A/B < 0.85$ の場合、トナー中の1 μ m以下の粒子数が少ないことを意味しており、こういったトナーを使用しても解像度の高い画像が得られにくいことに加え、微小な粒子がスプレーヤーとして働くことによる転写助剤としての効果が小さく、高い転写性が得られない。

【0044】一方、 $1.00 < A/B$ の場合は、逆にトナー中の1 μ m以下の粒子数が多すぎることを意味しており、現像性及び転写性が低下し、画質の劣化の要因につながるるとともに、クリーナーレスの構成においては帯電性に悪影響を及ぼし、耐久性が低下することとなる。

【0045】トナーの粒度分布の制御方法としては、例えばトナーを熱風により処理する方法が挙げられる。具体的には、熱風流が循環している中へトナーを供給して処理する方法、トナーを圧縮空気により噴射し、それに熱風を放射することにより処理する方法などが挙げられる。例えば、一般的に多用されている風力分級法を用いてもある程度はトナーの粒度分布の制御が可能であるが、トナー粒子が凝集して存在している場合は、完全な粒度分布の調整が難しい。特に1 μ m以下の凝集粒子は凝集性が強く、その含有量を制御することは非常に難しい。

【0046】それに対し、上記の熱処理法では、凝集して存在している微粒子は熱エネルギーにより一個の粒子となるため、比較的容易に粒度分布の調整をすることができる。

【0047】その際、熱風中でのトナーの滞在時間、熱風の温度、あるいは熱風の流量をコントロールすることにより、1 μ m以下の微粒子の含有量をコントロールで

(8)

10

きるが、一般的な熱風の温度としては、トナーの軟化点の温度以上から300℃以下が好ましい。軟化点未満の温度では、トナー粒子の凝集体を一個の粒子に改質することが難しく、300℃を超える温度では熱風中での滞在時間を短くしても素材の分解などのトナーの表面劣化を抑えることが難しく、帯電特性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

【0048】上記に加え、本発明におけるトナーは、軟化点が40～90℃のワックスを含有していることも大きな特徴である。

【0049】先述したように、1 μ m以下のトナー粒子は紙等の被転写体を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラーからの熱の受け取りが不十分となり、低温オフセットが発生しやすい。そこで、トナー中にワックス成分を含有せしめ、熱定着ローラーとの離脱性を向上させる手段が一般的に講じられる。しかしながら、こういったワックス成分を全てのトナー粒子に均一分散させることは非常に難しく、特に粒径の細かいトナー粒子中にはワックス含有量が少ないものも多く存在し、オフセットが発生しやすい。本発明のトナーは、1 μ m以下の粒子数を厳密に制御しているため、一般的なワックスを使用しても通常のトナーと比較してオフセットは発生しにくくなっているものの、未だ十分とは言えない。そこで本発明の如く、粒度分布が厳密に制御されたトナーに離型剤として軟化点が40～90℃のワックスを含有せしめることにより、高解像性を維持しつつ耐オフセット性に優れたトナーを得ることが可能となる。

【0050】ここで、使用されるワックスの軟化点は40～90℃であることが肝要である。軟化点が40℃未満ではトナーの耐ブロッキング性及び保形性が不十分であり、一方、90℃を超えると離型性の効果が不十分となり、また定着性を阻害してしまう。ワックスの軟化点は露球法(JIS K 2531)による値を採用する。

【0051】本発明の黒色トナーが有する黒色トナー粒子は、トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が下記式を満たす場合に耐久性が一層向上する。

【0052】 $100 < SF-1 \leq 140$

好ましくは

$100 < SF-1 \leq 130$

であり、

$100 < SF-1 \leq 120$

とすることがより一層好ましい。

【0053】さらに黒色トナー粒子は、トナー粒子の画像解析装置で測定した形状係数SF-2の値が下記式を満たす場合に転写性がより向上する。

【0054】 $100 < SF-2 \leq 140$

好ましくは

(7)

11

100 < SF-2 ≤ 130

であり、

100 < SF-2 ≤ 120

とすることがより一層好ましい。

【0055】ここで、本発明において、形状係数を示す SF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製 F E-S E M (S-800) を用い1000倍に拡大した2μm以上のトナー粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置 (L u s s e I I I) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数 SF-1、SF-2と定義する。

【0056】

【数1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIは粒子の周長、AREAは粒子の投影面積を示す)

【0057】形状係数 SF-1 はトナー粒子の丸さの度合いを示し、形状係数 SF-2 はトナー粒子の凹凸の度合いを示している。

【0058】これらの形状係数を制御することにより、多数枚の圖出しにおけるトナー担持体上のトナー融着や帯電部材表面の汚染を改善でき、耐久性をさらに向上させることができる。

【0059】140 < SF-1 の場合、球形から離れて不定形に近づく、現像器内でトナーが破碎され易く、粒度分布が変動したり、帯電度分布がブロードになりやすく、感光体上の非画像部へのトナーの現像、所謂カブリが生じやすい。

【0060】また、140 < SF-2 の場合、感光体から紙等の転写材へのトナーの転写効率の低下を招き、特にクリーナーレスの構成においては帯電性が悪化するため好ましくない。

【0061】本発明のトナーは、特に重量平均粒径1〜8μmを有する場合、非常に高画質な画像を長期間安定に得ることを可能とする。

【0062】一般に、トナーの粒径が細くなると、現像時の解像度が向上することが知られているものの、トナー全体の表面積が増えることに加え、トナー粉体としての流動性及び帯電性が低下し、個々の粒子を均一に帯電させることが困難となる。

【0063】しかしながら、トナーの SF-1 及び SF-2 を本発明に記した如く規制することにより、粒径の小さいトナーであっても個々の粒子を均一に帯電させることが可能となり、高解像度の画像を長期間に渡って得ることができる。

12

【0064】本発明のトナーにおいて、着色剤の一つとしてカーボンブラックを用いる場合、所謂電子写真用ブラックトナーとして使用する場合、トナー用結着樹脂原料及び高配合量のカーボンブラックを主成分とするマスターバッチを使用してトナーを製造することにより、電子写真特性の耐久性が大きく向上する。

【0065】一般にカーボンブラックは導体であるために、分散が十分でない場合トナーの抵抗が部分的に低下し、その結果、トナーの帯電量が変動し、画像特性の変動、カブリまたはトナー飛散が発生しやすくなり、安定性に乏しいものとなる。特に、粒径の小さいトナーにおいては、個々のトナー粒子中に均一の量のカーボンブラックを分散させることが、耐久性を向上させる重要な技術ポイントとなる。

【0066】そこで本発明の如く粒度分布を厳密に管理したトナーをカーボンブラックマスターバッチを用いて製造することにより、電子写真特性の耐久性を一層向上させることが可能となる。

【0067】本発明のトナーに使用できる結着樹脂は、公知のものが全て使用可能である。

【0068】例えば、熱可塑性樹脂中に染料・顔料からなる着色剤あるいは荷電制御剤等を溶解混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所定の粒径を有するトナーを製造する方法、所謂粉砕法においては、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその重環体の単重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エチル共重合体などのスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、炭素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用できる。

13

【0069】一方、重合法によるトナー製造方法においては、例えば重合性単量体として、スチレン、 α (m 、 p) -メチルスチレン、 m (p) -エチルスチレン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド等の単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版・p138~192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(T_g)が、40~75℃を示すように単量体を適量混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性や複製剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方75℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。なお、その際、ジビニルベンゼン等のように1分子内に重合性官能基を2個以上有するモノマーを含有せしめれば、トナー中に適度なネットワークを形成し、定着性と耐久性をより向上させることができる。

【0070】さらに本発明においては、トナー中に、ポリエステル樹脂をトナー全体に対し0.1~20重量%含有せしめることにより、帯電性、流動性、環境安定性を一層向上させることができる。

【0071】ポリエステル樹脂は、その加熱時のシャープメルト性ゆえ定着性に優れた樹脂として知られており、さらに粉体としての流動性に優れ、高い帯電性も有する。

【0072】そこで、本発明の如くサブミクロン粒径の粒度分布中で厳密に管理されたトナーにポリエステル樹脂を含有せしめることにより、耐低湿オフセット性、流動性、さらには均一な帯電性もより一層改良することができる。

【0073】その際、ポリエステル樹脂の含有量が0.1重量%未満では上記の効果が期待できず、また、20重量%を超えてしまうと、その熱特性ゆえ高湿オフセットが発生しやすくなり、さらにその吸湿性ゆえ環境特性も低下する。

【0074】本発明に用いられるワックス類としては、パラフィン・ポリオレフィン系ワックス、エステルワックス及び、これらの変性物、例えば、酸化物やグラフト処理物の他、高級脂肪酸、およびその金属塩、アミドワ

(8)

14

ックスなどがあげられる。含有量としては、トナー全体に対して0.1~50重量%の範囲が好ましい。含有量が0.1重量%未満では低湿オフセット抑制効果に乏しく、50重量%を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、画像特性の低下につながる。

【0075】本発明において、重合法によりトナーを製造する場合、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。

【0076】本発明で水系媒体中で重合する際に使用する重合開始剤としては、例えば、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビスイソプロチロニトリル、1, 1' -アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2' -アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物質系重合開始剤が用いられる。

【0077】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5~20重量%添加され用いられる。開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、10時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0078】重合度を制御するため公知の架橋剤・連鎖移動剤・重合禁止剤等を更に添加し用いる事も可能である。

【0079】本発明の水系媒体中での重合工程に用いる分散剤として、例えば無機系酸化物としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、珪性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が水相に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~10重量部を使用する事が好ましい。

【0080】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得

(9)

15

るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させる事も出来る。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合する事で懸濁重合方法に好ましい分散剤を得る事が出来る。またこれら分散剤の微細化のため、0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0081】本発明におけるトナーを重合法により製造する場合、以下の如き方法によって具体的にトナーを製造する事が可能である。単量体中に、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明の画像形成方法における耐久特性向上の目的で、本反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留置しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により回収し、乾燥する。この方法においては、通常単量体系100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0082】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、例えば正荷電制御剤として、四級アンモニウム塩・グアニジン誘導体・イミダゾール誘導体・アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、芳香族カルボン酸誘導体の金属塩または金属錯体・元素誘導体・ステレン-アクリル酸共重合体・ステレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。これら荷電制御剤の添加量としては、0.1~10重量%が好ましい。

【0083】本発明のトナーは、さらに流動性向上剤を添加して用いても良い。流動性向上剤としては、トナー粒子に添加することにより添加後の流動性が向上しうるものであれば特に限定されるものではない。例えば、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体、それらの表面を疎水化処理したもの等を単体あるいは2種以

16

上を併用して用いることができる。

【0084】本発明のトナーは、一成分系現像剤として使用しても良く、キャリアと併用して二成分系現像剤として使用しても良い。キャリアとしては炭粉、マグネサイト粉、フェライト粉、ガラスビーズ、磁性粉を樹脂中に分散させたもの等の従来公知のものが挙げられる。これらのキャリアは、必要に応じて表面を樹脂等で被覆しても良く、この場合に使用される樹脂としてはフッ素含有樹脂、フェノール樹脂、ステレン系樹脂、アクリル系樹脂、ステレン-アクリル共重合体、シリコーン樹脂等が挙げられる。これらの被覆樹脂は単独または、2種類以上併用して使用しても良い。トナーとキャリアとの混合比率は、現像剤中のトナー濃度として1乃至15重量%、好ましくは2乃至13重量%とすると通常良好な結果が得られる。

【0085】本発明のトナーは、帯電手段が帯電部材を感光体に当接させる直接帯電法の場合に特に効果的である。すなわち、クリーニングの後の残トナーが多いと、それが後工程である直接帯電部材に付着してしまい、帯電不良を引き起こす。従って、帯電手段が感光体に接することのないコロナ放電等と比べて、残トナーの量は、より少なく、付着し難くする必要がある。本発明に用いられる好ましい現像工程の条件としては、現像剤と感光体表面が接触しているということ、反転現像法を用いるということである。このとき、現像時あるいは現像前後の空白時には、直流あるいは交流成分のバイアスを印加し、現像と感光体上の残余のトナーを回収出来るような電位に制御される。このとき直流成分は、明部電位と暗部電位の間に位置する。

【0086】一成分系現像剤の場合、トナー担持体として弾性ローラを用い、弾性ローラー表面等にトナーをコーティングしこれを感光体表面と当接させる方法も用いられる。このとき、トナーと感光体表面が接触していることが重要となる。この場合、トナーを介して、感光体と感光体表面に対向する弾性ローラー間に働く電界によって現像と同時にクリーニングが行われるので、弾性ローラー表面あるいは、表面近傍が電位をもち、感光体表面とトナー担持表面の狭い間隙で電界を有する必要性がある。このため、弾性ローラーの摩擦ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラーの表面層に導電性の絶縁層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラ上に感光体表面に対向する側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブあるいは、絶縁性スリーブで感光体に対向しない側に導電層を設けた構成も可能である。また、トナー担持体として剛体ローラを用い、感光体をベルトのごときフレキシブルなものとした構成も可能である。トナー担持体としての現像ローラの抵抗としては $10^2 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が好ましい。

【0087】一成分接触現像法を用いた場合そのトナー

特開平11-148186

(10)

17
を担持するローラー表面と感光体の周速同方向に回転していてもよいし、逆方向に回転していてもよい。その回転が同方向である場合感光体の周速に対して、周速比で100%以上が望ましい。100%未満であると、画像品質が悪い。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給されるトナーの量は多く、潜像に対しトナーの脱着傾度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰り返しにより、潜像に忠実な画像が得られる。現像同時クリーニングという観点では、感光体上に密着した転写残のトナーを感光体表面とトナーの付着部分を周速差により物理的に引き剥がし境界により回収するという効果も期待できる事から、周速比は高いほど転写残のトナーの回収には都合がよい。

【0088】本発明に係わる画像形成方法の好ましい構成の一つを、図2を用いて具体的に説明する。

【0089】図2において、20は現像装置、29は感光体、26は紙などの被転写体、28は転写部材、27は定着用加圧ローラー、28は定着用加熱ローラー、30は感光体29に接触して直接帯電を行う一次帯電部材を示す。

【0090】一次帯電部材30には、感光体29表面を一樣に帯電するようにバイアス電源35が接続されている。

【0091】現像装置20はトナー24を収容しており、感光体29と接触して矢印方向に回転するトナー担持体22を具備する。さらに、トナー量規制及び帯電付与のための現像ブレード21、トナー24をトナー担持体22に付着させかつトナー担持体22との摩擦でトナーへの帯電付与を行うため矢印方向に回転する帆布ローラ23も備えている。トナー担持体22には受像バイアス電源37が接続されている。帆布ローラ23にもバイアス電源38が接続されており、負帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも負側に、正帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも正側に電圧が設定される。

【0092】転写部材26には感光体29と反対極性の転写バイアス電流36が接続されている。

【0093】ここで、感光体29とトナー担持体22の接触部分における回転方向の長さ、いわゆる現像ニップ幅は0.2mm以上8.0mm以下が好ましい。0.2mm未満では現像量が不足して満足な画像濃度が得られず、転写残トナーの回収も不十分となる。8.0mmを超えてしまうと、トナーの供給量が過剰となり、カブリ抑制が悪化しやすく、また、感光体の磨耗にも悪影響を及ぼす。

【0094】トナー担持体としては、表面に弾性層を有する、いわゆる弾性ローラーが好ましく用いられる。使用される弾性層の材料の硬度としては、20~85度(JISA)のものが好適に使用される。また、トナー担持体の抵抗としては、体積抵抗値で $10^3 \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ 程

18
度の範囲が好ましい。10⁹ Ωcm よりも低い場合、例えば感光体29の表面にピンホール等がある場合、過電流が流れる恐れがある。反対に10⁹ Ωcm よりも高い場合は、摩擦帯電によるトナーのチャージアップが起こりやすく、画像濃度の低下を招きやすい。

【0095】トナー担持体上のトナーコート量は、0.1mg/cm²以上1.5mg/cm²以下が好ましい。0.1mg/cm²よりも少ないと十分な画像濃度が得にくく、1.5mg/cm²よりも多くなると個々のトナー粒子全てを均一に摩擦帯電することが難しくなり、カブリ抑制の悪化の原因となる。さらに、0.2mg/cm²以上0.9mg/cm²以下がより好ましい。

【0096】トナーコート量は現像ブレード21により抑制されるが、この現像ブレード21はトナー層を介してトナー担持体22に接触している。この時の接触圧は、5g/cm以上50g/cm以下が好ましい範囲である。5g/cmよりも小さいとトナーコート量の制御に加え均一な摩擦帯電も難しくなり、カブリ抑制の悪化等の原因となる。一方、50g/cmよりも大きくなるとトナー粒子が過剰な負荷を受けるため、粒子の変形や現像ブレードあるいはトナー担持体へのトナーの密着等が発生しやすくなり、好ましくない。

【0097】図2において、一次帯電部材30は矢印方向に回転する感光体29を一樣に帯電する。そして、発光部からの露光31によって感光体29上に情報信号に応じた静電潜像を形成し、トナー担持体22と当接する位置においてトナーにより静電潜像を現像し可視像化する。次に、該可視像を転写部材26により被転写体25上に転写し、更に転写トナー32は被転写体25と共に加熱ローラー28と加圧ローラー27の間を通過して定着され、永久画像を得る。

【0098】この際、転写されずに感光体29上に残った転写残トナー33は、感光体29と一次帯電部材30の間を通過して、再び現像ニップ部に到達し、トナー担持体22によって現像部20内に回収される。

【0099】次に本発明における各種測定方法について述べる。

【0100】(1)透過光スペクトル測定
本発明においては、島津自記分光光度計、UV-2200(島津社製)を用いて測定している。

【0101】測定試料を約10mg前後正確に秤量し、分散用界面活性剤を含有するイオン交換水10mlの入った30mlサンプル瓶中に添加し、超音波分散装置UH-50(SMT COMPANY)により10分間分散させる。このときの超音波分散強度は目盛り4~8、超音波振動部の先端は試料液面から約5mmの深さまで入れ、分散エネルギーが最大となるようにチューニングしておくと、試料トナー粒子が破碎されことなく良好な分散が得られる。得られた試料分散水溶液にイオン交換水10mlを加えて試料濃度を1/2とした後、光透

特開平11-149188

(11)

19

過距離1 cmの石英セルに入れて、200 nm乃至900 nmの領域で透過光スペクトルを測定する。

【0102】この時、試料濃度をC (g/リットル)とし、測定したスペクトルから得られる波長260及び400 nmにおける吸光度をそれぞれa及びbとすると、

$$A = a/C$$

$$B = b/C$$

となる。

【0103】(2) 摩擦帯電量の測定方法

図1はトナーの帯電量を測定する装置の説明図である。まず、底に500メッシュのスクリーン13のある金属製の測定容器12に、摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの混合物(現像剤)約0.5~1.0 gを入れ、金属製のふた14をする。このときの測定容器12全体の重量を秤りW1 (kg)とする。次に、吸引機11 (測定容器12と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口16から吸引し風量を調整して真空計15の圧力を2450 Pa (250 mmHg)とする。この状態で十分、好ましくは約2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計18の電位をV (ボルト)とする。ここで17はコンデンサーであり容量をC (mF)とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤りW2 (kg)とする。このときのトナーの摩擦帯電量 (mC/kg) は下記式の如く計算される。

【0104】トナーの摩擦帯電量 (mC/kg) = (C × V) / (W1 - W2)

【0105】(3) トナーの平均粒径及び粒度分布

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター*

(モノマー) スチレン

n-ブチルアクリレート

(着色剤) 一次粒径40 nmのカーボンブラック

(荷電制御剤) モノアゾ染料のFe化合物

(融型剤) エステルワックス (軟化点75℃)

(その他) 飽和ポリメチル樹脂

を用意し、上記処方のうち、着色剤とモノアゾ染料のFe化合物とスチレンだけをオートライター (三井金属社製) を用いてカーボンブラックのマスターバッチ製造を行った。次にこのマスターバッチと上記処方の残りの材料を60℃に加温し、溶解、分散して単量体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10 gを加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0109】前記ホモミキサーの2リットルフラスコ中で調製した水系分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモミキサーを用いて、10000 rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を濃縮した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ60℃で6時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

20

* TA-II型あるいはコールターマルチサイザー (コールター社製) 等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及びPC9801パーソナルコンピュータ (NEC製) を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISO TON R-II (コールター・アイデンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150 ml中に分散剤として界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸) を0.1~5 mlに加え、更に測定試料を2~20 mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない前記コールターカウンターTA-II型によりアパーチャーとして100 μmアパーチャーを用いて、2 μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径 (D4) を求めた。

【0106】

【実施例】以下実施例をもって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

【0107】[重合トナーの製造例1] 2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水710 gに、0.1 M-Na₂PO₄水溶液450 gを投入し、60℃に加温した後、両連攪拌装置TK式ホモミキサー (特殊機械工業製) を用いて、12000 rpmにて攪拌した。これに1.0 M-CaCl₂水溶液68 gを徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

【0108】一方、分散質として

160 g

14 g

8 g

4 g

20 g

10 g

【0110】重合反応終了後反応生成物を冷却し、塩酸を加えてCa₃(PO₄)₂を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、重量平均径約6.7 μmの黒色懸濁粒子1を得た。

【0111】得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、BET法による比表面積が200 m²/gであるシリカ粉末の表面をシランカップリング剤及びシリコンオイルで疎水化処理して比表面積が120 m²/gとなっている疎水性シリカを1.5重量部外添し、重合トナー1を得た。得られた重合トナー1の諸物性を表1に示した。

【0112】なお、疎水性シリカの外添前後において、A/Bの値は同じであったので、以後のトナー製造例での物性値におけるA/Bの値は全て外添後の値を取せる。

(12)

21

【0113】【重合トナーの製造例2】重合トナーの製造例1と同じ材料を用い、同じ手段により水系分散媒体及び単量体組成物を調製した。

【0114】ホモミキサーの2リットルプラスチック中で調製した水系分散媒体に、単量体組成物を投入した。60℃で、攪拌容器としたTKホモミキサーを用いて、10000rpmで20分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌器で攪拌しつつ60℃で6時間反応させた後、90℃で10時間重合させた。

【0115】重合反応終了後反応生成物を冷却し、塩酸を加えて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、重量平均径約6.7 μm の黒色懸濁粒子を得た。

【0116】次に、得られた黒色懸濁粒子に対し、熱風処理装置により粒度分布調整を行った。熱風入り口温度160℃の熱気流中に黒色懸濁粒子を導入し、過剰な1 μm 以下の粒子を合一させることにより1 μm 以下の粒子数を調整して、黒色懸濁粒子2を得た。得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.5重量部外添し、表1に示した物性からなる重合トナー2を得た。

【0117】【重合トナーの製造例3、4】重合トナーの製造例1と同じ材料を用い、疎水性分散安定剤の量、攪拌条件及び重合温度を添えて黒色懸濁粒子を得た後、この黒色懸濁粒子を熱風入り口温度160℃の熱気流中に導入し、過剰な1 μm 以下の粒子を合一させることにより1 μm 以下の粒子数を調整して、重量平均径約5.3 μm の黒色懸濁粒子3及び重量平均径約9.1 μm の黒色懸濁粒子4を得た。得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカをそれぞれ2.0重量部及び1.0重量部外添し、表1に示した物性からなる重合トナー3及び重合トナー4を得た。

【0118】【重合トナーの製造例5】飽和ポリエステル樹脂を除く以外は重合トナーの製造例1と同じ材料を用い、同じ手段により黒色懸濁粒子を得た後、この黒色懸濁粒子を熱風入り口温度160℃の熱気流中に導入し、過剰な1 μm 以下の粒子を合一させることにより1 μm 以下の粒子数を調整して、黒色懸濁粒子5を得た。得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.5重量部外添し、表1に示した物性からなる重合トナー5を得た。

【0119】【重合トナーの製造例6】飽和ポリエステル樹脂を63g用いる以外は重合トナーの製造例1と同じ手段により黒色懸濁粒子を得た後、この黒色懸濁粒子*

(粉碎トナー用マスターバッチの製造例)

ステレン-ブテンアクリレート共重合体 (共重合比80:20)

一次粒径40nmのカーボンブラック

【0125】上記材料を3本ロールを用いて混練し、1mmのメッシュをパスするよう粉碎してカーボンブラック

22

*を熱風入り口温度160℃の熱気流中に導入し、過剰な1 μm 以下の粒子を合一させることにより1 μm 以下の粒子数を調整して、黒色懸濁粒子6を得た。得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.5重量部外添し、表1に示した物性からなる重合トナー6を得た。

【0120】【重合トナーの製造例7】ワックスを除く以外は重合トナーの製造例1と同じ材料を用い、同じ手段により黒色懸濁粒子を得た後、この黒色懸濁粒子を熱風入り口温度160℃の熱気流中に導入し、過剰な1 μm 以下の粒子を合一させることにより1 μm 以下の粒子数を調整して、黒色懸濁粒子7を得た。得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.5重量部外添し、表1に示した物性からなる重合トナー7を得た。

【0121】【重合トナーの製造例8】エステルワックスを230g使用する以外は重合トナーの製造例1と同じ材料を用い、同じ手段により黒色懸濁粒子を得た後、この黒色懸濁粒子を熱風入り口温度160℃の熱気流中に導入し、過剰な1 μm 以下の粒子を合一させることにより1 μm 以下の粒子数を調整して、黒色懸濁粒子8を得た。得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.5重量部外添し、表1に示した物性からなる重合トナー8を得た。

【0122】【重合トナーの製造例9】エステルワックスを低分子炭素ポリエチレン (軟化点115℃) に変更する以外は重合トナーの製造例1と同じ材料を用い、同じ手段により黒色懸濁粒子を得た後、この黒色懸濁粒子を熱風入り口温度160℃の熱気流中に導入し、過剰な1 μm 以下の粒子を合一させることにより1 μm 以下の粒子数を調整して、黒色懸濁粒子9を得た。得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.5重量部外添し、表1に示した物性からなる重合トナー9を得た。

【0123】【重合トナーの製造例10】重合トナーの製造例1と同じ材料を用い、同じ手段により重量平均径約6.7 μm の黒色懸濁粒子を得た。この黒色懸濁粒子を熱風入り口温度350℃の熱気流中に導入し、過剰な1 μm 以下の粒子を合一させることにより1 μm 以下の粒子数を調整して、黒色懸濁粒子10を得た。得られた黒色懸濁粒子100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.5重量部外添し、表1に示した物性からなる重合トナー10を得た。

【0124】

70重量部

30重量部

(13)

23

クマスターパッチを得た。

【粉碎トナーの製造例1】

(樹脂) スチレン-ブチルアクリレート共重合体 (共重合比80:20)

(着色剤) 上記のカーボンブラックマスターパッチ

(荷電制御剤) モノアゾ染料のF_o化合物

(離型剤) エステルワックス (軟化点75℃)

(その他) 飽和ポリエステル樹脂

【0127】上記材料をあらかじめ混合し、二軸押し出し機にて180℃で溶融混練を行った。この溶融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mmメッシュパスのトナー粗砕物を得た。さらにこの粗砕物をジェット気流を利用した衝撃式粉碎機で微粉砕した後、風力分離し、重量平均粒径9.7μmの黒色粉1を得た。得られた黒色粉100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.0重量部外添し、粉碎トナー1を得た。得られたトナーの諸物性を表1に示した。

【0128】【粉碎トナーの製造例2】粉碎トナーの製造例1と同じ材料を用い、同じ手段により黒色粒子を得た後、界面活性剤を含有する水溶液中に添加し、高速で攪拌しながら75℃で2時間処理した後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径約9.8μmの黒色粉2を得た。得られた黒色粉100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.0重量部外添し、粉碎トナー2を得た。得られたトナーの諸物性を表1に示した。

【粉碎トナーの製造例5】

(樹脂) スチレン-ブチルアクリレート共重合体 (共重合比80:20)

(着色剤) 一次粒径40nmのカーボンブラック

(荷電制御剤) モノアゾ染料のF_o化合物

(離型剤) エステルワックス (軟化点75℃)

(その他) 飽和ポリエステル樹脂

【0132】上記材料をあらかじめ混合し、二軸押し出し機にて180℃で溶融混練を行った。この溶融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mmメッシュパスのトナー粗砕物を得た。さらにこの粗砕物をジェット気流を利用した衝撃式粉碎機で微粉砕し黒色粉を得た。次に、この黒色粉末を熱風入り口温度180℃の熱気流中に導入し、過剰な1μm以下の粒子を合一させることにより1μm以下の粒子数を調整して黒色粉を得た。その後、界面活性剤を含有する水溶液中に添加し、高速で攪拌しな

* * 【0126】

24

84重量部

23重量部

2重量部

5重量部

5重量部

※【0129】【粉碎トナーの製造例3】粉碎トナーの製造例1と同じ材料を用い、同じ手段により黒色粉を得た後、得られた黒色粉を熱風入り口温度180℃の熱気流中に導入し、過剰な1μm以下の粒子を合一させることにより1μm以下の粒子数を調整した。その後、界面活性剤を含有する水溶液中に添加し、高速で攪拌しながら75℃で2時間球形化処理した後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径約9.7μmの黒色粉3を得た。得られた黒色粉100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.0重量部外添し、粉碎トナー3を得た。得られたトナーの諸物性を表1に示した。

【0130】【粉碎トナーの製造例4】飽和ポリエステル樹脂を除く以外は粉碎トナーの製造例1と同じ材料を用い、粉碎トナーの製造例3と同じ手段により粉碎トナー4を得た。得られたトナーの諸物性を表1に示した。

【0131】

100重量部

7重量部

2重量部

5重量部

5重量部

ら75℃で2時間球形化処理した後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径約9.7μmの黒色粉5を得た。得られた黒色粉100重量部に対して、重合トナーの製造例1で使用した疎水性シリカを1.0重量部外添し、粉碎トナー5を得た。得られたトナーの諸物性を表1に示した。

【0133】

【表1】

(14)

25				26			
材料名	使用材料	使用材料	その他	A/B	SP-1	SP-2	重量平均 粒径
重合剤-1	スチレン系(軟化点75℃) 8.1重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	1.03	116	110	6.7 μ m
重合剤-2	スチレン系(軟化点75℃) 8.1重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	0.94	113	112	6.8 μ m
重合剤-3	スチレン系(軟化点75℃) 8.1重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	0.99	109	111	5.9 μ m
重合剤-4	スチレン系(軟化点75℃) 8.1重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	0.93	113	116	8.1 μ m
重合剤-5	スチレン系(軟化点75℃) 8.1重量%	使用材料	3-メタクリレート使用	0.93	114	119	6.9 μ m
重合剤-6	スチレン系(軟化点75℃) 8.1重量%	21重量%	3-メタクリレート使用	0.97	113	114	6.8 μ m
重合剤-7	使用材料	4重量%	3-メタクリレート使用	0.93	111	117	6.7 μ m
重合剤-8	スチレン系(軟化点75℃) 50.2重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	0.95	108	119	6.8 μ m
重合剤-9	低分子重合物(軟化点115℃) 8.1重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	1.00	109	116	6.9 μ m
重合剤-10	スチレン系(軟化点75℃) 8.1重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	0.91	131	134	7.3 μ m
粉砕剤-1	スチレン系(軟化点75℃) 4.2重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	1.04	150	154	6.7 μ m
粉砕剤-2	スチレン系(軟化点75℃) 4.2重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	1.03	125	119	8.8 μ m
粉砕剤-3	スチレン系(軟化点75℃) 4.2重量%	4重量%	3-メタクリレート使用	0.95	122	118	8.7 μ m
粉砕剤-4	スチレン系(軟化点75℃) 4.2重量%	使用材料	3-メタクリレート使用	0.97	123	120	9.8 μ m
粉砕剤-5	スチレン系(軟化点75℃) 4.2重量%	4重量%	使用材料	0.96	122	119	8.7 μ m

【0134】＜実施例1～10、比較例1～5＞電子写真装置として600dpiレーザービームプリンタ（ヤノン製：LBP-880）を用意した。プロセススピードは、47mm/sである。

【0135】このプロセスカートリッジにおけるクリーニングゴムブレードを取りはずし、装置の帯電方式をゴムローラを当接して行う庫庫帯電とし、印加電圧を直流成分（-1400V）とした。

【0136】次に、プロセスカートリッジにおける現像部分を改造した。トナー供給体であるステンレススリーブの代わりにシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラ（18φ、硬度ASKER C45度、抵抗10⁵Ω・cm）をトナー担持体とし、感光体に当接した。この時の現像ニップ幅は約2mmとなるようにした。該トナー担持体の回転周速は、感光体との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し130%となるように駆動する。

【0137】ここで用いる感光体としては、30φ、254mmのA1シリンダーを基体としたもので、これに、以下に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

【0138】（1）導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15μm。

【0139】（2）下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6μm。

【0140】（3）電荷発生層：長波長域に吸収を持つチタニルフクロシアニン顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.6μm。

【0141】（4）電荷輸送層：ホール搬送性トリフェ

ニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量2万）に8：10の重量比で溶解したものを主体とする。膜厚20μm。

【0142】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像槽内に発泡ウレタンゴムからなる塗布ローラを設け、該トナー担持体に当接させた。塗布ローラには、約-550Vの電圧を印加する。さらに、該トナー担持体上トナーのコート厚制御のために樹脂をコートしたステンレス製ブレードを、トナー担持体との接触圧が線圧約20g/cmとなるように取付けた。この時のトナーのり量は0.4～0.8mg/cm²であった。概略を図2に示す。また、現像時の印加電圧をDC成分（-450V）のみとした。

【0143】これらのプロセスカートリッジの改造に適合するよう電子写真装置に以下のように改造及びプロセス条件設定を行った。

【0144】改造された装置はローラー帯電器（直流のみを印加）を用い像担持体を一様に帯電する。帯電に次いで、レーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像を形成し、トナーにより可視画像とした後に、電圧を印加したローラーによりトナー像を転写材に転写するプロセスを持つ。概略を図2に示した。

【0145】また、感光体帯電電位は、暗部電位を-800Vとし、明部電位を-150Vとした。転写材としては、75g/m²の紙を用いた。

【0146】該画像形成装置により、重合トナー1～10及び粉砕トナー1～5を使用して温度23℃/湿度60%の条件下で耐久試験を行った。

【0147】なお、耐久試験は、印字面積比率4%で文字印刷を行い、画像上に帯電不良による汚れが発生し

(15)

27

た枚数及びその時点でのマクベスによるベタ黒面濃度で判断した。汚れが発生しない場合は1000枚まで画像印刷を続けた。汚れが発生した枚数が多い程、また、その時点での画像濃度が高い程耐久性が良好なことを意味する。

【0148】さらに耐久試験終了時での帯電ローラに付着したトナー量を測定した。帯電ローラの汚れは、帯電ローラ上の単位面積当たりのトナー重量 (mg/cm²) を測定した。

【0149】また、耐久初期の転写性は、ベタ黒の感光体上の転写残トナーをマイラーテープにより、タービングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度から、テープのみを貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。したがって、値の小さいほど転写性*

28

*は良好である。また、耐久初期の解像力は倍像境界によって電界が閉じやすく、再現しにくい600dpiにおける小径孤立1ドットの再現性によって評価した。

【0150】

◎非常に良好: 100個中の欠損が5個以下

○良好: 100個中の欠損が6~10個

△実用可: 100個中の欠損が11~20個

×実用不可: 100個中の欠損が20個以上

【0151】オフセット性は、耐久初期から耐久100枚までの間の画像サンプルの裏面に発生する汚れを顕微鏡することにより評価した。

【0152】結果を表2に示す。

【0153】

【表2】

	トナー	初期画像濃度	帯電不良による画像汚染発生枚数	汚染発生時画像濃度	帯電ローラ付着トナー量 (mg/cm ²)	170dpi倍像時	初期転写性	初期解像力
実施例1	重合トナー2	1.56	1回発生	1.35 (100%)	0.45	未発生	0.04	◎
実施例2	重合トナー3	1.55	1回発生	1.55 (100%)	0.48	未発生	0.05	◎
実施例3	重合トナー4	1.53	1回発生	1.51 (100%)	0.44	未発生	0.04	○
実施例4	重合トナー5	1.51	1回発生	1.40 (100%)	0.59	未発生	0.03	○
実施例5	重合トナー6	1.48	1回発生	1.47 (100%)	0.58	100枚中42枚発生 (0.42%)	0.06	○
実施例6	重合トナー8	1.47	1回発生	1.43 (100%)	0.60	未発生	0.07	△
実施例7	重合トナー10	1.41	1回発生	1.34 (100%)	0.70	未発生	0.11	△
実施例8	粉砕トナー3	1.45	1回発生	1.40 (100%)	0.53	未発生	0.09	△
実施例9	粉砕トナー4	1.43	1回発生	1.37 (100%)	0.57	未発生	0.10	△
実施例10	粉砕トナー5	1.40	1回発生	1.34 (100%)	0.59	未発生	0.12	△
比較例1	重合トナー1	1.50	800枚	1.38	1.02	未発生	0.15	○
比較例2	重合トナー7	1.53	1回発生	1.51	0.55	100枚中12枚発生	0.05	◎
比較例3	重合トナー9	1.54	1回発生	1.48	0.57	100枚中14枚発生	0.06	◎
比較例4	粉砕トナー1	1.56	300枚	1.34	1.19	未発生	0.19	×
比較例5	粉砕トナー2	1.55	400枚	1.35	1.16	未発生	0.17	△

【0154】＜実施例11＞重合トナー2と、シリコーン樹脂をキャリア芯材に対し0.5重量部コートしたフュライトキャリア（平均粒径4.8μm）とを、現像剤中のトナー濃度が5%となるよう混合して現像剤を作製し、電子写真用複写機C LC-700（キヤノン製）をそのまま使用して、温度23℃/湿度60%の環境下において、画像面積比率20%のオリジナル原稿を用い10000枚の印刷試験を行った。

【0155】その結果、初期の帯電量-29.8mC/kg→10000枚後-29.6mC/kg、初期画像濃度1.67→10000枚後1.66と安定に推移し、カブリ等の画質欠陥の見られない高解像度の画像が安定に得られた。

【0156】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のトナーを用いれば、現像同時クリーニング画像形成方法においても帯電不良による画像不良や、現像特性の劣化を生ずることなく高解像度の画像が得られ、優れた耐久性が得られる。さらに、二成分現像剤として使用しても長期に渡り高解像度の画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】トナーの帯電量を測定する装置の説明図である。

【図2】本発明の画像形成方法に好ましく用いられる電子写真装置のプロセスの概略図である。

【符号の説明】

20 現像器

21 コート層制御用ブレード（樹脂コートしたステン

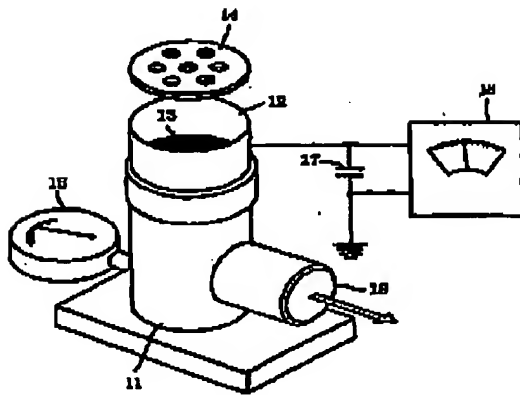
(18)

レス製)

- 22 トナー保持体 (中抵抗ゴムローラ)
 23 トナー塗布ローラ
 24 トナー
 25 被転写材
 26 転写ローラ

- 27 定着用加圧ローラ
 28 定着用加熱ローラ
 29 感光体
 30 帯電ローラ
 31 レーザー光

【図1】



【図2】

